

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

16 JUN 2000
WIPO PCT 05.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年 6月16日

出願番号
Application Number: 平成11年特許願第169297号

出願人
Applicant(s): 花王株式会社

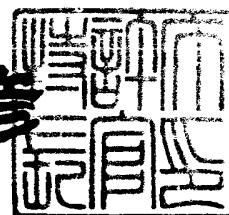
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3009829

【書類名】 特許願

【整理番号】 199K0148

【提出日】 平成11年 6月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 65/04

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 宮永 清一

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 川向 裕志

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 潤澤 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 潤口 整

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 芝 健一

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 織田 頂

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聰

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

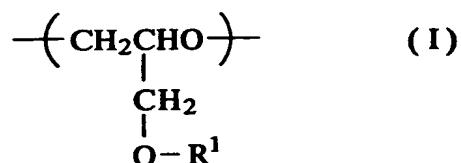
【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面改質剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表される重合単位を有するポリエーテルからなる無機固体の表面改質剤。

【化1】



〔式中、R¹は水素原子を示すか、置換基を有していてもよい、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～50のフルオロアリール基を示すか、珪素原子数1～50のシロキシシリルプロピル基を示すか、又は-(AO)_m-R²で表される基を示す。〕

ここでR²は置換基を有していてもよい、炭素数1～42の炭化水素基、炭素数1～42のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～42のフルオロアリール基を示すか、又は珪素原子数1～40のシロキシシリルプロピル基を示し、Aは炭素数2～3のアルキレン基、mは1～100の数を示し、m個のAは同一でも異なっていてよい。〕

【請求項2】 請求項1記載の表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体。

【請求項3】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有する合成樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有するゴム組成物。

【請求項5】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有するワックス組成物。

【請求項6】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有する液体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機固体を各種媒質に分散させるために有用な表面改質剤、及び表面改質された無機固体、並びにこれを含有する、合成樹脂分野等に有用な組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

シリカ、酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、導電性金属粉、ガラスファイバー、カーボンファイバー、粘土鉱物、顔料（金属酸化物やレーキ）等の無機固体が種々の目的のために、合成樹脂組成物、ワックス組成物又は液体組成物の配合物として、あるいはそれ自身が機能性粉体（例えば化粧料用粉体）として用いられている。この場合、無機固体の表面特性が各種組成物又は機能性粉体の物性に大きく影響し、しばしば意図した機能の実現を著しく抑制する。

【0003】

例えば、合成樹脂組成物や液体組成物において、無機固体表面の有機親和性の欠如が媒質（以下、組成物において連続相を形成するものを媒質という）との界面剥離や無機固体の凝集をもたらし、作業性が大幅に低下するだけでなく、これが、材料強度の大幅低下や脆弱化、色相悪化、不導体化、顔料の沈降分離といった致命的な問題の原因となる。また、機能性粉体において、凝集体の生成、帶電特性や流動性の低下、きしみ感等の不快な感触の発現等を引き起こす。これらの問題は無機固体を多量に使用した場合や微細な無機固体を使用した場合のように媒質と無機固体の界面の総面積が大きくなる場合に特に顕著となり、無機固体のより有効な利用を大幅に制限する。

【0004】

このような問題を緩和するために、各種の表面改質剤が用いられてきた。例えばシランカップリング剤は極めて高価である上、これにより表面処理された無機固体表面の有機親和性は十分なものではなかった。さらに、シランカップリング

剤が有効に働くのはその官能基の特性上、シリカ、ガラスファイバー、アルミナ等の無機固体に限定され、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラック、グラファイト等、反応性に欠けるものには全く機能しないという重大な欠点を有していた。

【0005】

その他の安価な無機固体の表面改質剤として、アニオン、カチオン又はノニオン性の低分子界面活性剤や脂肪酸が用いられることがあるが、これらの無機固体表面の被覆力は極めて弱く、表面改質剤として極めて限定的な領域でしか使用することができなかった。

【0006】

本発明の課題は、幅広い各種無機固体について、少量で効率よく、無機固体と媒質との親和性を大幅に向上させ、その結果、多量に無機固体を配合しても悪影響がない組成物が得られる、無機固体の表面改質剤を提供することである。また、本発明の課題は、このような表面改質剤で表面処理された無機固体及びこれを含有する組成物を提供することである。

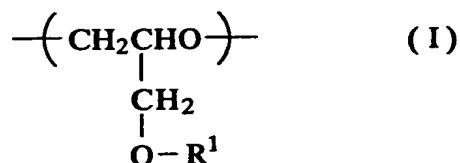
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式(I)で表される重合単位(以下、重合単位(I)という)を有するポリエーテルからなる無機固体の表面改質剤(以下、本発明の表面改質剤という)、及び本発明の表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体、並びに本発明の表面改質剤と無機固体とを含有する組成物を提供する。

【0008】

【化2】



【0009】

〔式中、R¹は水素原子を示すか、置換基を有していてもよい、炭素数1~50の炭

化水素基、炭素数1～50のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～50のフルオロアリール基を示すか、珪素原子数1～50のシロキシシリルプロピル基を示すか、又は $-(AO)_{\blacksquare}-R^2$ で表される基を示す。

【0010】

ここで R^2 は置換基を有していてもよい、炭素数1～42の炭化水素基、炭素数1～42のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～42のフルオロアリール基を示すか、又は珪素原子数1～40のシロキシシリルプロピル基を示し、Aは炭素数2～3のアルキレン基、■は1～100の数を示し、■個のAは同一でも異なっていてよい。】

本発明の表面改質剤は、無機固体の表面に吸着することによりその表面の有機親和性を向上させるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

〔1〕無機固体

本発明における無機固体の種類や形態に制限はない。例えば、(イ)シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、酸化フェライト、コバルト変性酸化鉄、マグネタイト、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、酸化インジウム-酸化スズ(ITO)、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の金属酸化物、(ロ)水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、(ハ)炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸バリウム、塩化ナトリウム、チタン酸カリウム、タルク等のその他金属塩、(ニ)ボロンニトリド、アルミニウムニトリド、チタンニトリド、シリコンカーバイド等の非酸化物系セラミックス類、(ホ) $\alpha-Fe$ 粉、銀粉、銅粉、珪素粉等の金属粉、(ヘ)カーボンブラック、グラファイト、カーボンウイスカ等の炭素材、(ト)マイカ、スメクタイト(モンモリロナイト等)、セリサイト等の粘土鉱物、(チ)ガラスファイバー、カーボンファイバー等の無機繊維材、(リ)ベンガラ、鉛白、黄鉛、紺青、チタン白等の無機顔料、(ヌ)フタロシアニンブルー、染色レーキ等の金属イオン含有有機顔料(本発明において、金属イオンを含有していれば、有機顔料も本発明の無機固体とする。)等が使用できる。

これらの無機固体の2種以上を混合して用いてもよい。

【0012】

また、形態として、粒子状でも纖維状でもよい。粒子状である場合、その平均粒径は0.8mm～1mmが好ましく、さらに好ましくは3mm～300μmであり、さらに好ましくは5mm～10μmである。纖維状である場合、その断面の平均直径は0.8mm～1mmが好ましく、さらに好ましくは3mm～300μmであり、さらに好ましくは5mm～10μmである。

【0013】

〔2〕表面改質剤

重合単位(I)において、R¹が炭化水素基である場合、好ましい例として、炭素数1～42のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6～42のアリール基、又は炭素数7～43のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基が挙げられる。さらに好ましい例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、フェニル基、ノニルフェニル基等が挙げられる。

【0014】

R¹がフルオロアルキル基である場合、好ましい例として、炭素数1～22のパーフルオロアルキル基又は ω H-パーフルオロアルキル基、もしくは次式(II)で表されるフルオロアルキル基が挙げられる。

【0015】



〔式中、Eは炭素数1～3のアルキレン基、R^fは炭素数1～22のパーフルオロアルキル基又は ω H-パーフルオロアルキル基を示す。〕

これらのうち、さらに好ましい例として、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロ-3-メチルブチル基、4H-オクタフルオロブチル基、6H-ドデカフルオロヘキシル基、8H-ヘキサデカフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル基、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル基、1H, 1H, 5

H-オクタフルオロペンチル基、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル基、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニル基等が挙げられる。

【0016】

R¹がフルオロアリール基である場合、好ましい例として、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

【0017】

R¹がシロキシシリルプロピル基である場合、好ましい例として、珪素原子数1～30、特に1～20の直鎖又は分岐鎖のシロキシシリルプロピル基が挙げられる。これらシロキシシリルプロピル基の珪素原子に結合するアルキル置換基は同一又は異なっていてもよく、メチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等が挙げられる。

【0018】

重合単位(I)において、R¹は置換基を有していてもよいが、その置換基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基(炭素数1～30)、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アミド基(炭素数1～18)、トリアルキル(アルキル基の炭素数1～30)アンモニウム基、ジアルキル(アルキル基の炭素数1～30)アンモニウム基、アルキル(アルキル基の炭素数1～30)アンモニウム基、アンモニウム基、メチルエステル基、エチルエステル基、カルボキシル基、アシル基(炭素数1～18)、シリル基又はシロキシ基(以下、「本発明の置換基」という)等が挙げられる。

【0019】

R¹が-(AO)_m-R²で表される基である場合において、R²が炭化水素基であるとき、好ましい例として、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、フェニル基、ノニルフェニル基等が例示される。

【0020】

R²がフルオロアルキル基であるとき、好ましい例として、上記式(II)で表されるフルオロアルキル基が挙げられる。これらのうちさらに好ましい例として、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル基、1H, 1H, 2H, 2H-ト

リデカフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル基、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル基、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル基、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニル基等が挙げられる。

【0021】

R^2 がフルオロアリール基であるとき、好ましい例として、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

【0022】

R^2 がシロキシシリルプロピル基であるとき、好ましい例として、珪素原子数1～20のシロキシシリルプロピル基が挙げられる。これらシロキシシリルプロピル基の珪素原子に結合するアルキル置換基は、同一又は異なっていてもよく、メチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等が挙げられる。

【0023】

R^2 は置換基を有していてもよいが、その置換基として「本発明の置換基」が挙げられる。

【0024】

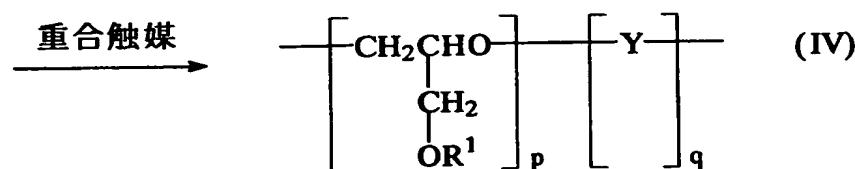
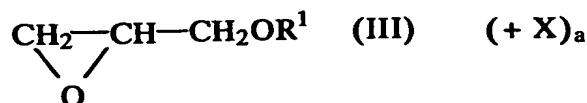
また、Aとして、エチレン基又はプロピレン基が例示され、■は好ましくは1～50、さらに好ましくは5～10である。

【0025】

本発明の表面改質剤は、一般式(IV)で表され、次の方法にて得られる。

【0026】

【化3】



【0027】

〔式中、

R^1 ：前記の意味を示す。

X：置換エポキシド(III) と共に重合し得るその他モノマーを示す。

Y：モノマーX由来の重合単位を示す。

a：0又は1の数を示す。

p, q：それぞれの重合単位の繰り返し数を示す。但し、a=0の場合、q=0であり、a≠0の場合、q≠0である。この場合においてpは、好ましくは5～2,000,000、より好ましくは5～1,000,000、特に好ましくは10～100,000である。qは好ましくは1～100,000である。】

本発明の表面改質剤(IV)において、 R^1 は複数の種類であってもよいが、その場合、ポリエーテル主鎖におけるそれらの配列様式は、ブロック、交互、ランダムの何れであってもよい。また、表面改質剤(IV)が重合単位Yを有する場合、配列様式はブロック、交互、ランダムの何れであってもよい。

【0028】

モノマーXとして、エチレンオキシド、置換エポキシド(III) 以外の置換エポキシド、又はエポキシド以外のアニオン重合性モノマーが例示される。好ましい例として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、炭素数4～22のアルキレンオキシド、3-パーカルオロアルキル-1, 2-エポキシプロパン、4又は6又は7員環ラクトン類、5又は6員環カーボネート類、ラクタム類、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、ブタジエン、イソブレン、炭素数5～22の末端オレフィン等が例示される。

【0029】

〔3〕表面改質剤で表面被覆された無機固体

本発明の表面改質剤で表面の一部又は全てを被覆することによって、表面の有機親和性の改善された無機固体を得ることができる。被覆方法は、湿式混合法、乾式混合法の何れであってもよい。また、本発明の表面改質剤が常温(例えば、25°C)で液状であるか又は加温により融解して液状となる場合、この融解状態で

無機固体と混合してもよい。

【0030】

本発明の表面改質剤で無機固体表面を被覆する場合の表面改質剤の使用量は、無機固体の比表面積、即ち平均粒径や多孔度等に依存するが、無機固体 100重量部に対し、本発明の表面改質剤 0.001～300重量部が好ましく、さらに好ましくは0.05～100重量部である。

【0031】

ここで、本発明の表面改質剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、公知の表面改質剤、分散剤、界面活性剤、カップリング剤等を併用できる。

【0032】

〔4〕無機固体含有組成物

本発明の無機固体含有組成物を構成する媒質は、有機物であれば何でもよい。本発明の組成物を得る場合、無機固体を表面改質した後、媒質と混合してもよいし、媒質と表面改質剤との混合物に無機固体を混合してもよいし、媒質と無機固体の混合物に表面改質剤を混合してもよい。本発明の表面改質剤の使用量は〔3〕項で述べた通りである。

【0033】

(4-1) 合成樹脂組成物

合成樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、A B S樹脂、A E S樹脂、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリアリルアミン、ポリフェニレンオキシド、石油樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリジメチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン等の熱可塑性樹脂及びそれらの誘導体、並びにそれらを含む共重合体や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂及びそれらの誘導体が例示される。この場合、合成樹脂 100重量部に

対し、無機固体は好ましくは0.01～500重量部、更に好ましくは0.1～300重量部配合される。

【0034】

(4-2) ゴム組成物

ゴムとして、天然ゴム、ステレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、クロロpreneゴム、ウレタンゴム、ノルボルネンゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴムや熱可塑性エラストマー等の合成ゴムが例示される。なお、ゴム組成物を得るには、架橋操作を行う前に無機固体及び本発明の表面改質剤を混合しておくことが好ましい。

【0035】

この場合、ゴム100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01～500重量部、更に好ましくは0.1～300重量部配合される。

【0036】

本発明の表面改質剤は塩基性度の高い金属水酸化物をも強力に疎水化できるため、これを添加した金属水酸化物粒子含有ゴム組成物はタイヤトレッドとして極めて優れた特性を発現する。

【0037】

この場合における金属水酸化物として、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等が例示でき、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムが特に好ましい。これら金属水酸化物の平均粒子径は好ましくは5nm～10μm、さらに好ましくは10nm～1μmである。

【0038】

金属水酸化物粒子を含有するタイヤトレッド用ゴム組成物における金属水酸化物粒子の配合量は、ゴム100重量部に対し、5～150重量部が好ましいが、この他に20～100重量部のカーボンブラックを併用することが好ましい。この場合、金属水酸化物とカーボンブラックを合わせた全無機粒子量は、30～200重量部が好ましい。また、この範囲内において、シリカ、タルク、アルミナ等その他の無機粒子を含有していてもよい。なお、好ましいカーボンブラックとして、HAF

、ISAF、SAF等が挙げられ、ISAF又はSAFが特に好ましい。

【0039】

ここで、本発明の表面改質剤の使用量は、無機粒子（全量）100重量部に対し、好ましくは0.05～30重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.2～5重量部である。

【0040】

タイヤトレッド用ゴムとしては、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、あるいはこれらの混合物が好ましいが、これら以外のゴムとして、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム等を含有していてもよい。

【0041】

その他、金属水酸化物粒子を含有するタイヤトレッド用ゴム組成物は、硫黄等の加硫剤や各種の加硫促進剤を含有していてもよい。また、老化防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化防止剤、アロマティックオイルやその他の樹脂成分等、各種の添加剤を含有していてもよい。

【0042】

(4-3) ワックス組成物

ワックスとして、常温（例えば25℃）で固体又は半固体状のワックス状のものが使用され、例えばキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木蠟、蜜蠟、ラノリン等の天然ワックスや、パラフィンワックス、マイクロワックス、ペトロラタム等の石油ワックス、ポリエチレンワックス、硬化ひまし油等が挙げられる。

【0043】

この場合、ワックス100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01～500重量部、更に好ましくは0.1～300重量部配合される。

【0044】

(4-4) 液体組成物

液体として、ペンタン、ヘキサン、ガソリン、トルエン、キシレン、石油エーテル等の炭化水素系溶剤や、シンナー、酢酸エチル、シクロヘキサン、エーテ

ル、テトラヒドロフラン等に代表されるエーテル、エステル、又はケトン系の極性溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、液状ゴム、流動パラフィン、潤滑油、ギヤーオイル、シリコーン油等が例示される。

【0045】

この場合、液体 100重量部に対し、無機固体は好ましくは 0.005～300 重量部、更に好ましくは 0.05～100 重量部配合される。

【0046】

本発明の組成物において、媒質が脂肪族系炭化水素である場合は、R¹ないしR²として炭素数4～42の直鎖又は分岐鎖のアルキル基や、炭素数6～14のアリール基が特に好ましく、媒質が芳香族系炭化水素や、エステル基、ケトン基、アミド基ないしハロゲン置換炭化水素等の極性有機物である場合は、R¹ないしR²として炭素数6～42のアリール基や極性置換基を有した炭素数6～42の炭化水素基が特に好ましく、媒質がフッ素含有有機物の場合は、R¹ないしR²として炭素数1～22のフルオロアルキル基、フルオロアリール基が特に好ましく、媒質がシリコーンである場合は、R¹ないしR²として珪素原子数1～30のシロキシシリルプロピル基や、炭素数6～42の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が特に好ましく、媒質がプロトン溶媒ないしアルコール性有機物の場合、R¹ないしR²として炭素数1～3のアルキル基や炭素数1～10のωH-フルオロアルキル基が特に好ましい。

【0047】

【実施例】

合成した表面改質剤の分子量はGPC分析による。測定には、ウォーターズ社製150C型を使用、カラムは昭和電工社製Shodex HT-806、Shodex HT-803(×2本)を用いた(130°C、o-ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算分子量)。

合成樹脂組成物の動的粘弾性測定並びに熱変性温度測定には、マイティー計測制御社製DVA-225 を使用した。

耐摩耗性測定は、アクリロン型摩耗性試験機(上島製作所製)を用い、JIS K6264(A-2法)に準拠して行った。試験片と摩耗輪との角度は15°、加重は2749gf、回転数は75回転/分とした。

体積固有抵抗測定には、ADVANTEC社製R8340Aを使用した。測定プローブはダイアインストルメンツ社製抵抗測定プローブ HRS型を改造して用いた。測定電圧は100V。

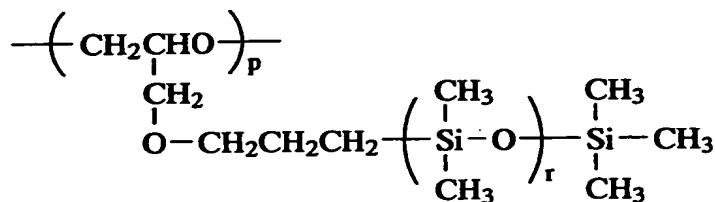
引張り弾性率と破断強度の測定には、ORIENTEC社製TENSILON UCT-100を使用した。

合成例 1

【0048】

【化4】

表面改質剤①



(但し、 $p \geq 28000$ 、 $r = 7.1$)

【0049】

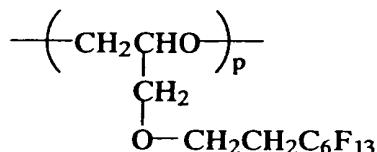
トルエン中、シロキシシリルプロピルグリシジルエーテル（ジメチルシリコーン鎖の平均Si原子数：8.1）50gを、サマリウムアルコキシドーメチルアルモキサン触媒2モル%（グリシジルエーテルに対するモル%、以下同じ）を用いて重合した（130°C、12時間）。反応液から再沈精製により、無色透明な柔軟ポリマーとして表面改質剤①を得た。本品は、側鎖にシリコーン鎖を有する改質剤である。数平均分子量（以下、 M_n と略記する）は2000万以上であった。

合成例 2

【0050】

【化5】

表面改質剤②

(但し、 $p = 4.8$)

【0051】

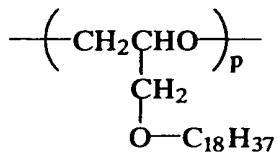
トルエン中、(トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)グリシジルエーテル50gを、ジエチル亜鉛-グリセロール触媒4モル%を用いて重合した(150°C, 12時間)。反応液から再沈精製により、白色固体として表面改質剤②を得た。本品は、側鎖にフッ素化アルキル基を有する改質剤である。 M_n は2000であった。

合成例3

【0052】

【化6】

表面改質剤③

(但し、 $p = 890$)

【0053】

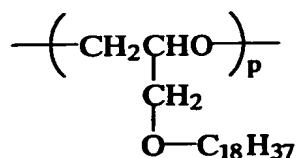
シロキシシリルプロピルグリシジルエーテルの代わりにステアリルグリシジルエーテルを用い、触媒量を1モル%とした以外は合成例1と同様にして、表面改質剤③を白色固体として得た。本品は、側鎖に長鎖アルキル基を有する改質剤である。 M_n は29万であった。

合成例4

【0054】

【化7】

表面改質剤④

(但し、 $p = 10$)

【0055】

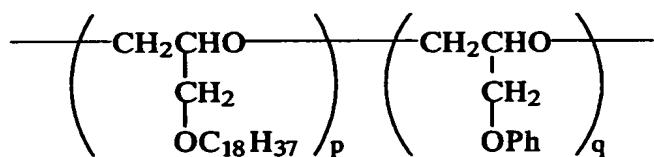
触媒にメチルアルモキサン4モル%を用いた以外は合成例3と同様にして、表面改質剤④を白色固体として得た。本品は、側鎖に長鎖アルキル基を有する改質剤である。 M_n は3400であった。

合成例5

【0056】

【化8】

表面改質剤⑤

(但し、 $p = 680$ 、 $q = 320$)

【0057】

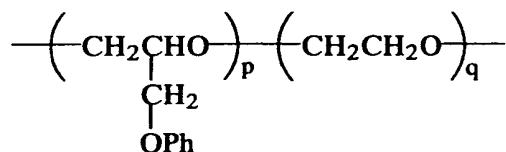
ステアリルグリシジルエーテル50gの代わりに、ステアリルグリシジルエーテル40gとフェニルグリシジルエーテル10gを用いた以外は合成例3と同様にして、表面改質剤⑤を微黄色固体として得た。本品は、側鎖に長鎖アルキル基とフェニル基を有する改質剤である。 M_n は27万であった。

合成例6

【0058】

【化9】

表面改質剤⑥



(但し、p = 825、q = 370)

【0059】

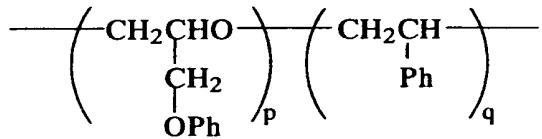
ステアリルグリシジルエーテル50gの代わりに、フェニルグリシジルエーテル45gとエチレンオキシド5gを用いた以外は合成例3と同様にして、表面改質剤⑥を微黄色軟質固体として得た。本品は、側鎖の一部にフェニル基を有する改質剤である。Mnは14万であった。

合成例7

【0060】

【化10】

表面改質剤⑦



(但し、p = 67、q = 18)

【0061】

ステアリルグリシジルエーテル50gの代わりに、フェニルグリシジルエーテル45gとスチレン5gを用いた以外は合成例4と同様にして、表面改質剤⑦を微黄色固体として得た。Mnは1万2000であった。

【0062】

実施例1

超微粒子無水シリカ（日本エロジル社製エロジル200；平均粒径：12nm、BET比表面積： $200\pm25\text{m}^2/\text{g}$ ）500gを、表面改質剤① 5.0gと共に、ヘンシェルミキサーにて5分間混合し、シリコーンポリエーテルで表面改質した超微粒子シリカを得た。

【0063】

試験例1（粉体の感触評価）

実施例1で得た有機表面処理超微粒子シリカと、比較例1として未処理のエロジル200の粉体感触を、専門パネラー10名によって、以下に示す5段階で評価し、その平均値を表1に示した。

【0064】

粉体感触評価基準（きしみ、ざらつき、しっとり感）

1：感触が悪い

2：感触がやや悪い

3：ふつう

4：感触がやや良い

5：感触が良い

【0065】

【表1】

感 触	実施例1	比較例1
きしみ	4.9	1.5
ざらつき	4.1	2.8
しっとり感	4.8	2.1

【0066】

実施例2

実施例1と同じ超微粒子無水シリカ 500gをヘンシェルミキサーで攪拌しながら

ら、表面改質剤②の20%ジクロロメタン溶液12.5mLを添加した。換気しながら5分間攪拌し、フッ素ポリエーテルで表面処理した超微粒子シリカを得た。

【0067】

比較例2

実施例1と同じ超微粒子無水シリカ500gをヘンシェルミキサーで攪拌しながら、(トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシランの20%ジクロロメタン溶液12.5mLを添加した。5分間攪拌後、110°Cのオーブンで4時間加熱処理し、シランカップリング処理超微粒子シリカを得た。

【0068】

試験例2(撥水/撥油性試験)

実施例2及び比較例2で得た有機表面処理超微粒子シリカをそれぞれ、加圧機で圧縮ペレット(Φ:40mm、厚さ:5mm)とし、大気中で、水及びスクワレンの接触角を測定した。結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

界面	実施例2	比較例2
水/空気	141°	102°
スクワレン/空気	92°	78°

【0070】

実施例3

ベンガラ(バイエル社製バイフェロックス140M)6.0gと表面改質剤③0.12gを、50gの流動パラフィンに加え、70°Cで加温/攪拌後、室温まで放冷した。ベンガラ粒子は均一に微分散し、12ヶ月経過後も沈降しなかった。

【0071】

比較例3-1

実施例3と同じベンガラ6.0gを、50gの流動パラフィンに加え、70°Cで加温/攪拌後、室温まで放冷した。ベンガラ粒子は、攪拌停止後、直ちに沈降した。

【0072】

比較例3-2

実施例3と同じベンガラ6.0gに、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン0.3gを含むエタノール溶液を噴霧、風乾後、120°Cで1時間加熱処理し、シランカップリング処理ベンガラを得た。これを50gの流動パラフィンに加え、70°Cで加温／攪拌後、室温まで放冷した。ベンガラ粒子は、攪拌停止後、2~3分で沈降した。

【0073】

試験例3

実施例3、比較例3-1及び3-2で得たベンガラー流動パラフィン組成物の発色を目視評価した。結果を表3に示す。また、各組成物中でのベンガラ微粒子の分散状態を、偏光顕微鏡にて観察した。実施例3の偏光顕微鏡写真を図1、比較例3-1の偏光顕微鏡写真を図2、比較例3-2の偏光顕微鏡写真を図3にそれぞれ示し、表3に分散性の結果をまとめて示した。

【0074】

【表3】

	実施例3	比較例3-1	比較例3-2
発色評価	彩度大幅向上 明茶褐色	彩度悪し 暗茶褐色	彩度やや向上 茶褐色
ベンガラの分散性	結晶子単位で 均一微分散	大凝集 ベンガラは光 不透過	数粒子の凝集 10 μ mの凝集 粒も残存

【0075】

実施例4

ポリエチレンワックス（東洋ペトロライト社製ポリワックス655；融点：102°C）10gと、ミリスチン酸n-ブチル40gを加熱混合後放冷し、素ワックス50gを得た。これと、実施例3と同じベンガラ6.0g、表面改質剤④0.12gを50°Cで10分間ロール混練後、成形し、ベンガラーワックス組成物を得た。

【0076】

比較例4-1

実施例4記載の素ワックス50gと、ベンガラ6.0gを、60°Cで10分間ロール混練後、成形し、ベンガラーワックス組成物を得た。

【0077】

比較例4-2

実施例4記載の素ワックス50gと、比較例3-2記載のシランカップリング処理ベンガラ6.3gを、50°Cで10分間ロール混練後、成形し、ベンガラーワックス組成物を得た。

【0078】

試験例4

実施例4、比較例4-1、比較例4-2で得たベンガラーワックス組成物の発色を目視評価した。結果を表4に示す。

【0079】

【表4】

	実施例4	比較例4-1	比較例4-2
発色評価	彩度大幅向上 明茶褐色	彩度悪し 暗褐色 粒子識別可能	彩度やや向上 茶褐色

【0080】

実施例5

ポリスチレン(旭化成工業社製スタイルン666)600g、シリカ(日本シリカ社製ニップシールAQ)300g、表面改質剤⑤1.5gを、160°Cのロール混練機で7分間混練し、シリカ含有ポリスチレン組成物を得た。

【0081】

比較例5

表面改質剤⑤1.5gの代わりに、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン6gを用いた以外は実施例5と同様にして、ポリスチレン組成物を得た。

【0082】

試験例5

実施例5及び比較例5で得たポリスチレン組成物の破断面を偏光顕微鏡で観察し、それぞれ図4及び図5に示した。無作為に抽出した同一画角の顕微鏡写真各10枚を画像解析し、シリカ凝集粒の粒径分布を調べた。実施例5の結果を図6、比較例5の結果を図7に示した。写真で識別できる粒径2μm以上及び10μm以上のシリカ凝集粒の全シリカ量に対する割合を表5に示す。これらの結果から実施例5では比較例5に比べ粗大凝集粒の割合が大幅に低下していることがわかった。また両ポリスチレン組成物の透過型電子顕微鏡写真をそれぞれ図8及び図9に示す。実施例5のポリスチレン組成物中では、シリカが一次粒子単位で均一に微分散していた。

【0083】

【表5】

	実施例5	比較例5
2μm以上のシリカ割合(%)	2.1	26.0
10μm以上のシリカ割合(%)	0	5.8

【0084】

実施例6

天然ゴム(RSS 1号)360g、スチレン-ブタジエンゴム(日本ゼオン社製ニッポール#1502)240g、カーボンブラック(東海カーボン社製シースト300)300g、表面改質剤⑤0.75gを、140℃の小型バンパリーミキサーで4分間素練り後、これを70℃のロール混練機に移し、硫黄18g、加硫促進剤2種(ジベンゾチアジルジスルフィド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)各3gを加え、さらに7分間混練した。得られたゴム組成物の一部を厚さ2mmの板状にプレス成形した(170℃、15分間)。

【0085】

比較例6

表面改質剤⑤0.75gの代わりに、ジアルキルスルホカク酸ソーダ（花王製ペレックスOT-P）15gを用いた以外は実施例6と同様にして、ゴム組成物を得た。

【0086】

試験例6

実施例6及び比較例6で得たゴム組成物の動的粘弾性を測定した。50°Cでの弾性率とtan δ値を表6に示す。実施例6のゴム組成物の弾性率が高いことは、本発明の表面改質剤により同ゴム組成物中でカーボンブラックがより微細に分散していることを示す。他方で、実施例6のゴム組成物のtan δ値が小さいことは、本発明の表面改質剤が従来の分散剤より強固にカーボンブラック表面に固着し、界面でのエネルギー・ロスが非常に小さくなっていることを示している。

【0087】

実施例6と比較例6のゴム組成物中の、2 μm以上の粗大カーボンブラック凝集粒の割合を偏光顕微鏡下で調べた結果も表6に示す。

【0088】

【表6】

	実施例6	比較例6
2 μm以上のカーボンブラック割合 (%)	0.2	13.0
弾性率 (50°C) (Pa)	1.27×10^7	4.48×10^6
tan δ (50°C)	0.098	0.115

【0089】

実施例7

カーボンブラック 300gの代わりに、カーボンブラック 150gと水酸化アルミニウム（昭和電工社製ハイジライトH-43M）120gを用いた以外は実施例6と同様にして、ゴム組成物を得た。

【0090】

比較例7

表面改質剤⑤0.75gの代わりに、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ポ

リスルフィド [ポリスルフィド部のS数: 2-8] 12g を用いた以外は実施例7と同様にして、ゴム組成物を得た。

【0091】

試験例7

実施例7及び比較例7で得たゴム組成物のグリップ性能 (0℃でのtan δ値より)、転がり抵抗性 (50℃でのtan δ値より)、並びに耐摩耗性を評価し、表7に示した。何れも比較例7のゴム組成物の値を100とする指標で表し、指標が大きいほど性能がよいことを示す。

【0092】

実施例7のゴム組成物は、比較例7の組成物に比べ、高い耐摩耗性を維持しながら、極めて高いグリップ性、転がり抵抗性を示す。これは、本発明の表面改質剤がシランカップリング剤より強固に水酸化アルミニウム表面に固着し、界面でのエネルギー・ロスを非常に小さく低減しつつ、ゴムマトリックスとの親和性を高めていることを示す。

【0093】

【表7】

	実施例7	比較例7
グリップ性	115	100
転がり抵抗性	118	100
耐摩耗性	108	100

【0094】

実施例8

カーボンブラック 300g の代わりに、カーボンブラック 150g と水酸化マグネシウム (協和化学工業社製キスマ5A) 120g を用いた以外は実施例6と同様にしてゴム組成物を得た。

【0095】

比較例8

表面改質剤⑤0.75g の代わりに、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ポ

リスルフィド [ポリスルフィド部のS数: 2-8] 12g を用いた以外は実施例8と同様にしてゴム組成物を得た。

【0096】

試験例8

実施例8及び比較例8で得たゴム組成物のグリップ性能、転がり抵抗性並びに耐摩耗性を、試験例7と同様に評価し、比較例8のゴム組成物の値を100とする指數で、表8に示した。

【0097】

実施例8のゴム組成物は、比較例8の組成物に比べ、高い転がり抵抗性、耐摩耗性を維持しながら、極めて高いグリップ性を示す。これは、本発明の表面改質剤がシランカップリング剤より強固に水酸化マグネシウム表面に固着し、界面でのエネルギー・ロスを非常に小さく低減しつつ、ゴムマトリックスとの親和性を高めていることを示す。

【0098】

【表8】

	実施例8	比較例8
グリップ性	112	100
転がり抵抗性	108	100
耐摩耗性	106	100

【0099】

実施例9

実施例5と同じポリスチレン 100g に、チューブ状グラファイト 1~5g を加え、160 °Cで7分間ロール混練した。この時、チューブ状グラファイト添加量の0.5%量の表面改質剤⑤をそれぞれ添加した。得られたチューブ状グラファイト含有ポリスチレン組成物を厚さ10mmの板状にプレス成形した(165°C, 2分間)。

【0100】

尚、チューブ状グラファイトは次のように合成した。

【0101】

ブチルメタクリレートとビニルフェロセンの9:1共重合体1kgと、石油ビッヂ1kgをよく混合し、窒素気流下、シリコニット管状炉で1000℃で熱分解した。放冷後、炉の端部内壁に析出した炭素化合物を集め、ヘキサン、次いでトルエンで十分に洗浄した。これをエタノール中、ボールミルで湿式粉碎（48時間）した後、乾燥した。本炭素状化合物が直径10~20nmのチューブ状グラファイトであることは、透過型電子顕微鏡で確認した。

【0102】

比較例9-1

表面改質剤⑤の代わりに、チューブ状グラファイト使用量の3%量のジアルキルスルホコハク酸ソーダ（比較例6と同じもの）を用いた以外は実施例9と同様にして、チューブ状グラファイト含有ポリスチレン組成物のプレス品を得た。

【0103】

比較例9-2

ブランクとして、ポリスチレンのみを実施例9と同様の条件にてプレス成型した。

【0104】

試験例9

実施例9、比較例9-1記載の計10種類のポリスチレン組成物、並びに比較例9-2記載のポリスチレンの体積固有抵抗値を測定した。結果を表9に示す。比較例9-1記載のポリスチレン組成物では、体積固有抵抗値が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるのに4g以上のチューブ状グラファイトを添加せねばならないが、本発明の表面改質剤を含有する実施例9記載のポリスチレン組成物では、チューブ状グラファイト1gを添加するだけで体積固有抵抗値は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーを示した。これは、電気伝導度の高いチューブ状グラファイトが、凝集することなく効率よく分散したためである。

【0105】

【表9】

	チューブ状グラファイト (重量部)	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例 9	1	2.1×10^5
	2	7.2×10^2
	3	10^{-2} 以下
	4	10^{-2} 以下
	5	10^{-2} 以下
比較例 9-1	1	10^{13} 以上
	2	10^{13} 以上
	3	7.8×10^{12}
	4	4.6×10^6
	5	3.1×10^3
比較例 9-2	0	10^{13} 以上

【0106】

実施例10

ナイロン（宇部興産製1013B）2000 g、表面改質剤⑥1 g、天然精製モンモリロナイト（国峰鉱業製クニピアF）100 gを、二軸押出機を用い、260°Cで2分間混練し、粘土含有ナイロン組成物を得た。粘土鉱物はナイロン樹脂中で微分散し、肉眼では粗大粒子は確認できなかった。

【0107】

比較例10

表面改質剤⑥を用いない以外は実施例10と同様にして粘土含有ナイロン組成物を得た。粘土粒子はナイロン樹脂中で微分散せず、肉眼でも数十～数百 μm の凝集粒が無数に認められた。

【0108】

試験例10

実施例10及び比較例10で得た粘土含有ナイロン組成物の、引張り弾性率、破断強度、熱変形温度、透明度(500nm光の透過率)を測定した。結果を表10に示す。

【0109】

【表10】

	実施例10	比較例10
引張り弾性率 (Pa)	2.18×10^9	1.67×10^9
破断強度 (Pa)	1.10×10^8	8.43×10^7
熱変形温度 (°C)	118.5	68.5
透明度 (500nm光透過率, %)	87	48

【0110】

実施例11

表面改質剤⑦ 0.125g と銅フタロシアニン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガジンBlue X-3367) 2.5g を80°Cで混合後、ポリエステル樹脂(東洋紡社製バイロン) 50g を加えて小型二軸押出機で5分間混練し、顔料分散ポリエステル組成物を得た。本組成物は透明感のある鮮青色を呈し、光学顕微鏡下で2μm以上の顔料粗大凝集粒は認められなかった。

【0111】

比較例11

表面改質剤⑦を用いず、銅フタロシアニン 2.5g とポリエステル樹脂50gのみを用いる以外は実施例11と同様にして顔料分散ポリエステル組成物を得た。本組成物は不透明な青色を呈し、光学顕微鏡下で観察すると、樹脂マトリックスは基本的に非着色で、顔料は数～数十μm以上の粗大凝集粒を形成していた。

【0112】

実施例12

シリコーンオイル(信越化学社製KF-96A; 6cs) 10g に、表面改質剤①0.01g、超微粒子酸化チタン(石原産業社製TT0-55)0.5g を加え、50°Cで加温・攪拌後

、さらに超音波浸とう機で15分間処理して、超微粒子酸化チタン分散シリコーン油組成物を得た。本組成物を静置したところ、12時間経過後も酸化チタン粒子は沈降せずに均一に分散していた。本組成物を偏光顕微鏡下で観察したところ、2 μm 以上の酸化チタン粗大凝集粒は認められなかった。

【0113】

比較例12

表面改質剤①を用いず、シリコーンオイル10gに、予めトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン0.05gで表面処理した超微粒子酸化チタン0.5gを加える以外は実施例12と同様に処理して超微粒子酸化チタン分散シリコーン油組成物を得た。本組成物を静置したところ、酸化チタン粒子は5分以内に全て沈降した。本組成物を偏光顕微鏡下で観察したところ、酸化チタンは数十 μm 以上の粗大凝集粒を形成していた。

【0114】

実施例13

メラミン樹脂(大日本インキ社製スーパーべッカミンG-821-60)100g、銅粉末(平均粒径: 6 μm)80g、リノール酸5g、表面改質剤⑤0.4gを15分間ロール混練した。これをガラス基板上に厚さ1 μm で塗布後、150°Cに15分間保持して硬化し、銅粉末含有メラミン樹脂組成物被膜を得た。

【0115】

比較例13

表面改質剤⑤を添加しなかった以外は実施例13と同様にして、銅粉末含有メラミン樹脂組成物被膜を得た。

【0116】

試験例11

実施例13及び比較例13で得た銅粉末含有メラミン樹脂組成物の体積固有抵抗値を測定した。結果を表11に示す。実施例13では銅粉末が凝集することなく分散しており、より高い電気伝導度を示した。

【0117】

【表11】

	実施例13	比較例13
体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	7.2×10^{-5}	3.1×10^{-2}

【0118】

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例3で得たベンガラー流動パラフィン組成物中のベンガラ微粒子の分散状態を示す偏光顕微鏡写真である。

【図2】 比較例3-1で得たベンガラー流動パラフィン組成物中のベンガラ微粒子の分散状態を示す偏光顕微鏡写真である。

【図3】 比較例3-2で得たベンガラー流動パラフィン組成物中のベンガラ微粒子の分散状態を示す偏光顕微鏡写真である。

【図4】 実施例5で得たポリスチレン組成物の破断面の偏光顕微鏡写真である。

【図5】 比較例5で得たポリスチレン組成物の破断面の偏光顕微鏡写真である。

【図6】 実施例5で得たポリスチレン組成物中のシリカ凝集粒の粒径分布を示す図である。

【図7】 比較例5で得たポリスチレン組成物中のシリカ凝集粒の粒径分布を示す図である。

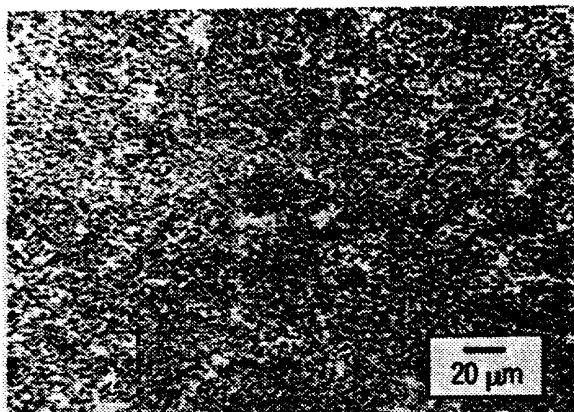
【図8】 実施例5で得たポリスチレン組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

【図9】 比較例5で得たポリスチレン組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

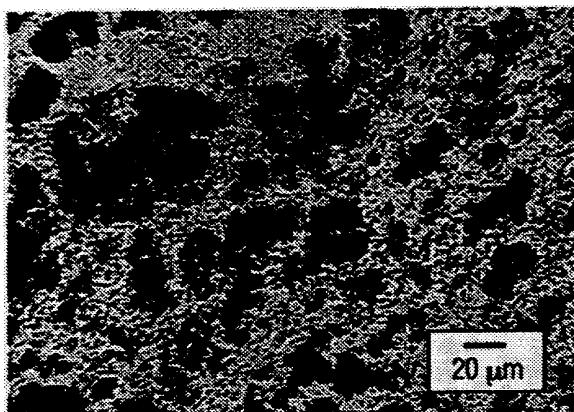


【書類名】 図面

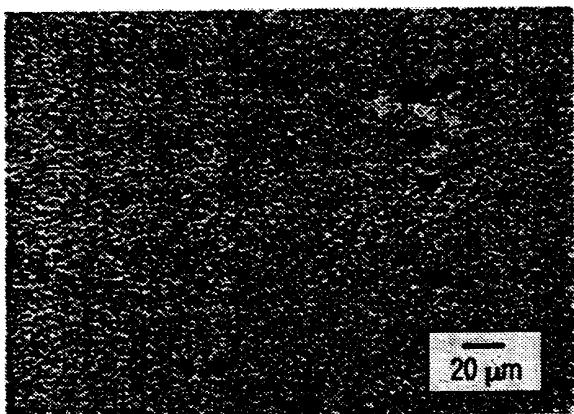
【図1】



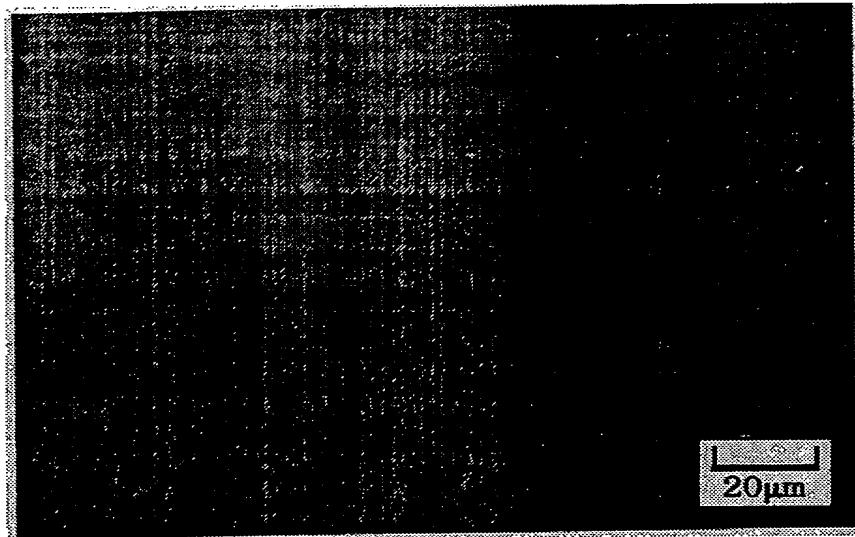
【図2】



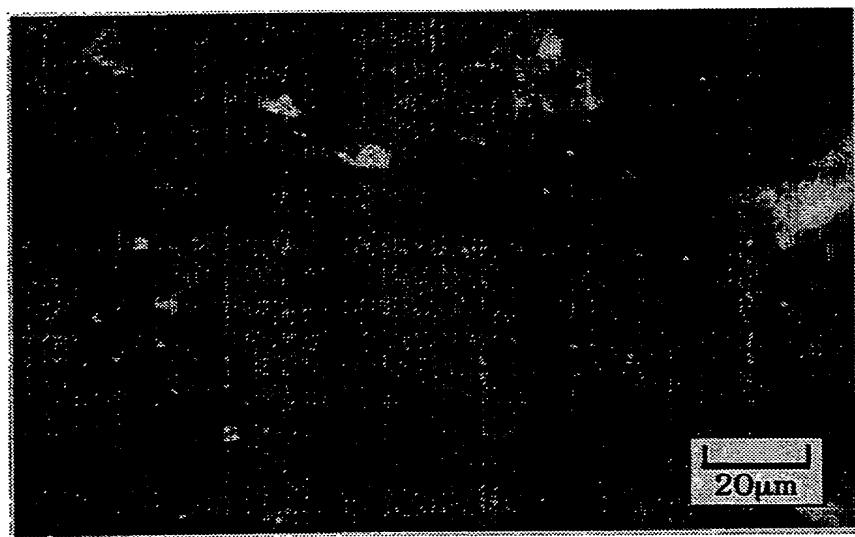
【図3】



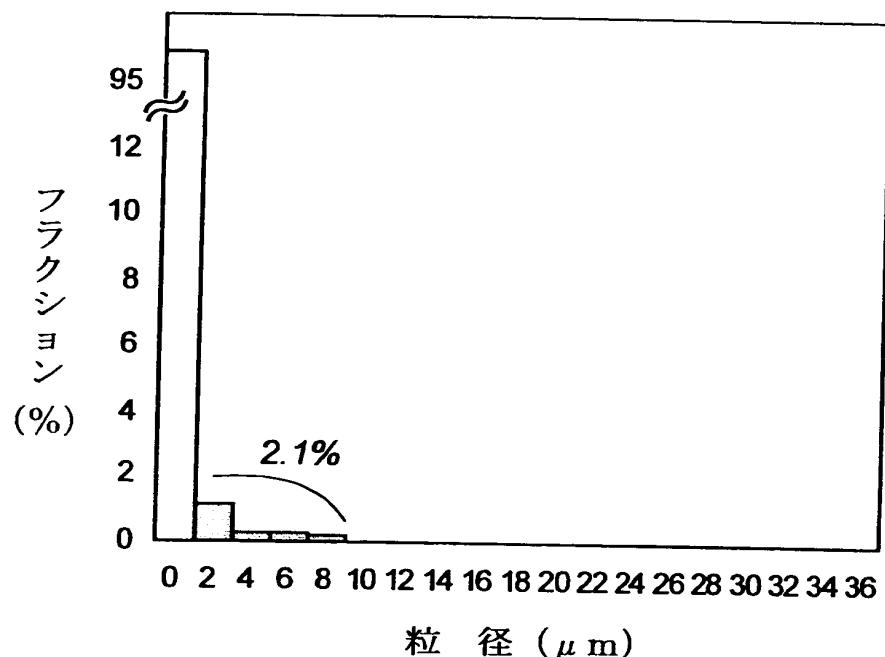
【図4】



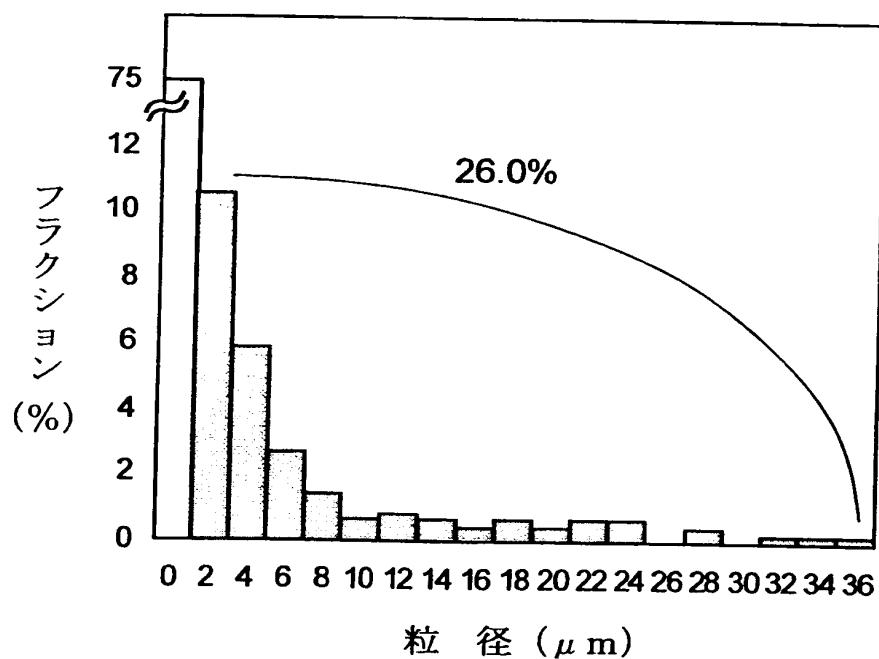
【図5】



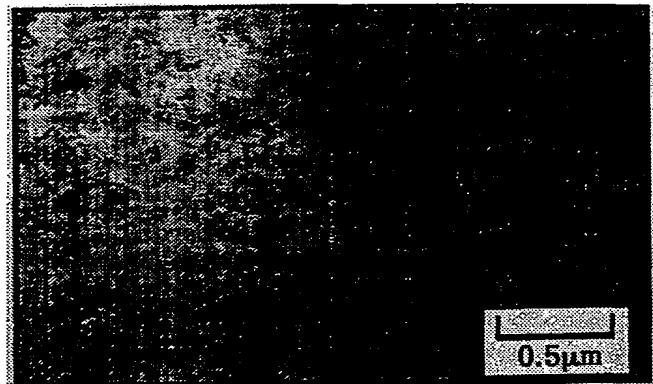
【図 6】



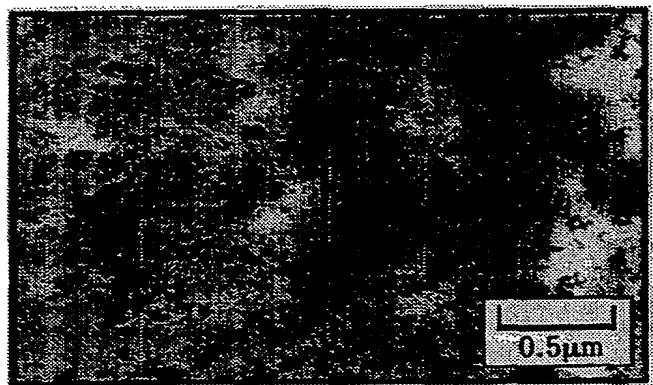
【図 7】



【図8】



【図9】



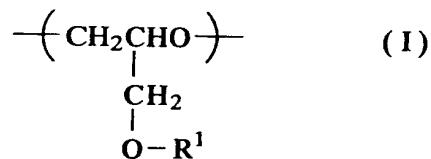
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少量で効率よく、無機固体と媒質との親和性を大幅に向上させ、多量に無機固体を配合しても悪影響がない組成物が得られる、無機固体の表面改質剤の提供。

【解決手段】 一般式(I)で表される重合単位を有するポリエーテルからなる無機固体の表面改質剤、及びこの表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体、並びにこの表面改質剤と無機固体とを含有する組成物。

【化1】



〔式中、R¹は水素原子、C₁₋₅₀の炭化水素基あるいはフルオロアルキル基、C₆₋₅₀のフルオロアリール基、Si₁₋₅₀のシロキシシリルプロピル基等を示す。〕

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社